

Расчет параметров межфазной границы кристалл-газ на линии сублимации методом молекулярно-динамического моделирования

Проценко Ксения Романовна

Институт теплофизики УрО РАН

Байдаков Владимир Георгиевич, д.ф.-м.н.

protcenko.kseniya@gmail.com

Поверхности твердых тел ответственны за протекание многих важных в практическом отношении процессов, таких, как адсорбция, смачивание, адгезия и др. Описание этих процессов требует знания поверхностной свободной энергии твердого тела, которая в отличие от поверхностной свободной энергии жидкость–пар не может быть непосредственно измерена в эксперименте. В этой связи актуальным становится компьютерное моделирование свойств межфазной границы кристалл–пар.

В данной работе методом МД получены температурные зависимости механического поверхностного натяжения γ , поверхностных плотностей энергии \bar{u} , энтропии \bar{s} , свободной энергии \bar{f} на линии сублимации Леннард-Джонсовской (ЛД) системы при ориентациях (100), (110) и (111) кристаллической фазы по отношению к межфазной границе.

Исследуемые двухфазные системы содержали от 64000 до 108000 частиц с радиусом обрезания потенциала взаимодействия $r_c = 6.78\sigma$ (σ – линейный параметр ЛД потенциала). Расчеты выполнены для 20 значений температур в интервале от абсолютного нуля до температуры тройной точки $T_t = 0.692$ (в единицах ε/k_B , ε – энергетический параметр потенциала, k_B – постоянная Больцмана). Поверхностное натяжение рассчитывалось по формуле:

$$\gamma = \int (P_n - P_\tau) dz, \quad (1)$$

где P_n и P_τ – нормальная и тангенциальная компонента тензора давления, ось z направлена перпендикулярно плоскости раздела фаз. Избыточная поверхностная энтропия при $T = 0$ получена методом, предложенным Броутоном и Гилмером [1], основанным на расчете частот нормальных мод кристалла. Используя значения $\bar{u}(T)$ и $\gamma(T)$, методом термодинамического интегрирования [2] определена температурная зависимость поверхностной энтропии:

$$\left[\frac{d(\bar{s}\rho_s^{-2/3})}{dT} \right]_{\text{coex}} = \rho_s^{-2/3} \left(\frac{1}{T} \left[\frac{d\bar{u}}{dT} \right]_{\text{coex}} - \frac{2}{3\rho_s} \frac{\bar{u} - \gamma}{T} \left[\frac{d\rho_s}{dT} \right]_{\text{coex}} \right), \quad (2)$$

где ρ_s – плотность кристаллической фазы, $[\]_{\text{coex}}$ – означает, что производная берется вдоль линии сублимации.

Поверхностная свободная энергия рассчитана согласно формуле $\bar{f} = \bar{u} - T\bar{s}$. Проведено сравнение полученных результатов с данными работы [1], в которой исследовалась система кристалл-газ с радиусом обрезания ЛД потенциала $r_c = 2.5\sigma$ и числом частиц от 1200 до 1320.

Показано, что $\bar{f}(T)$ является монотонно убывающей функцией температуры. В любой точке линии сублимации $\bar{f}_{111} < \bar{f}_{100} < \bar{f}_{110}$, аналогичное соотношение справедливо для \bar{u} и \bar{s} . При достижении температуры $T \approx 0.5$ наблюдается резкое изменение характера температурной зависимости параметров межфазной границы, что связано с процессом поверхностного предплавления кристалла.

Путем анализа профиля числовой плотности системы рассчитана толщина квазижидкостного слоя l на поверхности кристалла и исследована ее температурная зависимость. Показано, что величина l растет с увеличением температуры, а вблизи тройной точки $l(T) \sim \ln(1 - T/T_t)$.

Молекулярно-динамические вычисления проведены в программе LAMMPS на суперкомпьютере Института математики и механики УрО РАН (г. Екатеринбург).

Работа выполнена при поддержке Комплексной программы фундаментальных исследований Уральского Отделения Российской Академии наук (проект № 15-1-2-6), РФФИ (проект № 15-08-03399).

Список публикаций:

[1] Broughton J. Q., Gilmer G. H., *J. Chem. Phys.* **84**, 5741 (1986).

[2] Laird B. B., et.al., *J. Chem. Phys.* **131**, 114110 (2009).